

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-189364

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月25日

C 08 L 83/06
C 08 K 5/05
5/37L R V
L R T6770-4 J
6770-4 J ※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 シリコーンエラストマー組成物

⑯ 特 願 平1-304937

⑰ 出 願 平1(1989)11月27日

優先権主張 ⑱ 1988年11月28日 ⑲ 米国(U S) ⑳ 276977

㉑ 発 明 者 シェン-グン チュウ アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, ウェインター
ドライブ 609㉒ 発 明 者 ラッセル ビーター アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, アールアール
カミス 4, ロナルド 4756㉓ 発 明 者 ジェローム メルビン アメリカ合衆国, ミシガン, ベイ シティ, ブライアー
クロソースキ ドライブ 2029㉔ 出 願 人 ダウ コーニング コ アメリカ合衆国, ステイト オブ ミシガン, ミッドラン
ーポレーション ド(番地なし)

㉕ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

シリコーンエラストマー組成物

2. 特許請求の範囲

1. (I) 末端をヒドロキシシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサン及び平均して2.01個から4個までのアルコキシ基を有するシランもしくはシラン混合物、又は末端をアルコキシ基でブロックされたポリジオルガノシロキサン、並びに、
(II) キレート化チタン触媒、を含んでなるエラストマー組成物であって、式RSHの有機メルカプタン(この式中、Rは3～12個の炭素原子を有する炭化水素基である)及び式HSR'SiX₃のメルカプト基含有シラン(この式中、R'は1～8個の炭素原子を有する二価の炭化水素基であり、Xは1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基である)からなる群より選択された添加剤の添加を特徴とするエラストマー組成物。

2. 末端をアルコキシ基でブロックされたポリジオルガノシロキサンの硬化を湿分の存在下にお

いて触媒するのに有効であることが知られているタイプのキレート化チタン触媒と、式RSHの有機メルカプタン(この式中、Rは3～12個の炭素原子を有する炭化水素基である)及び式HSR'SiX₃のメルカプト基含有シラン(この式中、R'は1～8個の炭素原子を有する二価の炭化水素基であり、Xは1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基である)からなる群より選択された添加剤とを含んでなる組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、キレート化されたチタンで触媒されるアルコキシ基により硬化するシリコーンシーラントに関する。

ワンパッケージ型室温硬化シリコーンエラストマー組成物の触媒として有用なタイプのキレート化チタン化合物は、キレート化チタン化合物に有機メルカプタン化合物、例えばドデシルメルカプタンのようなもの、及びメルカプト基含有化合物、例えばメルカプトプロピルトリメトキシシランののようなもの、からなる群より選択された添加剤を

加えることによって、貯蔵による着色の原因となるのを防止することができる。

この発明は、(i)末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサン及び平均して2.01個から4個までのアルコキシ基を有するシランもしくはシラン混合物、又は末端をアルコキシ基でブロックされたポリジオルガノシロキサン、並びに、(ii)キレート化チタン触媒、を含んでなるエラストマー組成物であって、式 RSH の有機メルカプタン(この式中、 R は3～12個の炭素原子を有する炭化水素基である)及び式

$\text{HSR}'\text{SiX}_2$ のメルカプト基含有シラン(この式中、 R' は1～8個の炭素原子を有する二価の炭化水素基であり、 X は1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基である)からなる群より選択された添加剤の添加を特徴とするエラストマー組成物に関する。

この発明はまた、末端をアルコキシ基でブロックされたポリジオルガノシロキサンの硬化を湿分の存在下において触媒するのに有効であることが

知られているタイプのキレート化チタン触媒と、式 RSH の有機メルカプタン(この式中、 R は3～12個の炭素原子を有する炭化水素基である)及び式 $\text{HSR}'\text{SiX}_2$ のメルカプト基含有シラン(この式中、 R' は1～8個の炭素原子を有する二価の炭化水素基であり、 X は1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基である)からなる群より選択された添加剤とを含んでなる組成物に関する。

キレート化チタン化合物を含有しているワンパッケージ型シリコンエラストマー組成物は、貯蔵によって着色が生じる。組成物が使用充填剤の選定のため又は使用される顔料のため製造時に着色される場合には、色の変化は目立たないことがある。とは言うものの、透明又は半透明の組成物は商業的に望ましい製品である。キレート化チタン触媒は、貯蔵によって組成物に黄色、オレンジ色又は褐色が現れるので上記の如き場合に使用することができない。この色の発生は、例えばテトラアルコキシチタネートのような他の種類のチタン触媒を用いる場合にははっきりとはしない。け

れども、テトラアルコキシチタネートは、そのほかの製造上の難点や製品の難点、例えば硬化がより遅いことやスランプの度合が上昇すること等のため、しばしば意に満たない。

この発明は、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンと、平均して2.01個から4個までのアルコキシ基を有するシラン又はシラン混合物と、上で説明したキレート化チタン化合物と、そして上記の添加剤とを含んでなるエラストマー組成物であって、湿分を遮断した条件下で安定であり且つ湿分への暴露により硬化可能である、ワンパッケージ型室温硬化シリコンエラストマー組成物に関する。

キレート化チタン化合物は、ワンパッケージ型室温硬化シリコンエラストマー組成物において触媒として用いられる。このようなエラストマー組成物は、湿分を締め出した条件下で貯蔵安定性であるが、湿分への暴露によって、例えばそれらを貯蔵チューブから押し出して大気へ暴露させた場合に、硬化してシリコンゴムになる。これら

のエラストマー組成物の多くは、コーキング材や接着剤としての使用目的のために商業的に入手可能である。これらのエラストマー組成物のうちの一部は、透明又は半透明シリコンゴムを生産するために製造される。このような組成物においては、貯蔵によって組成物に様々な度合の色が現れ、硬化により透明又は不透明なシリコンゴムを得ることを不可能にするという点で問題が生じている。この着色はこれらのエラストマー組成物において触媒として用いられるキレート化チタン化合物のせいである、ということが発見された。

発明者らは、貯蔵による色の発生はキレート化チタン化合物か又はキレート化チタン化合物を含有しているシリコンエラストマー組成物に添加剤を添加することにより抑制することができる、ということを見いだすに至った。

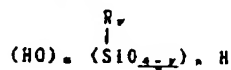
この発明において有用なキレート化チタン化合物は、ワンパッケージ型室温硬化シリコンエラストマー組成物において触媒として有用である化合物である。これらのキレート化チタン化合物及

びそれらの製造方法は、1967年8月1日発行のウェイエンバーグ(Weyenberg)の米国特許第3334067号明細書、1972年9月5日発行のスミス(Smith)及びハミルトン・ジュニア(Hamilton, Jr.)の米国特許第3689454号明細書、1973年1月2日発行のスミス及びビアーズ(Beers)の米国特許第3708467号明細書、並びに1974年12月24日発行のスミス及びハミルトン・ジュニアの米国特許第3856839号明細書に記載される。これらのキレート化チタン化合物のうちの多くは、商業的に入手可能である。

この発明は、上で検討されたキレート化チタン化合物を、(i)末端をヒドロキシル基でブロックされたポリオルガノシロキサン及び平均して2.01個から4個までのアルコキシ基を有するシラン又はシラン混合物と、(ii)キレート化チタン触媒とを含んでなるエラストマー組成物において使用することを包含する。この発明において明細に示される添加剤を添加することによって、シリコンエラストマー組成物における色の発生が防

止される。

このようなシリコンエラストマー組成物で用いられる末端をヒドロキシル基でブロックされたポリオルガノシロキサンは、25℃における粘度が少なくとも0.025Pa・sであり、そして次に掲げる平均式を有する。

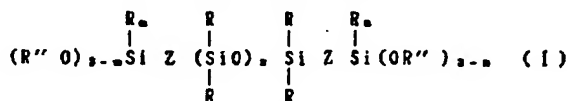


上式中、 x は1から1.01までの平均値を有し、 y は1.99から2までの平均値を有し、且つ y と x の合計は3であり、また R は、全て炭素原子数が1~18個である、一価の炭化水素基、ハロゲン化された一価の炭化水素基及び一価のシアノアルキル基からなる群より選択され、そして n は整数である。 R は好ましくはメチル基である。

使用されるシラン又は複数のシランの混合物は、平均式 $R_n Si(OR)_3-n$ を有し、この式の R は先に定義されたとおりである。 R は、酸素に対しアルファの位置にハロゲンのない一価のハロ脂肪族炭

化水素基と、一価の脂肪族炭化水素基とからなる群より選択され、これらのハロ脂肪族炭化水素基及び脂肪族炭化水素基の両方とも炭素原子数が5個未満である。 m の値は0から3までであり、そして組成物中のシランの総量を基準にして0から1.99までの平均値を有する。 m の値が0又は1であるシランを使用する場合には、そのシランは架橋剤として働く。 m の値が2の場合には、シランは二官能性であって連鎖延長剤として働く。シリコンエラストマー組成物が硬化するためには、 m の平均値は0から1.99までであり、好ましい平均値は約1.0である。好ましいシランはメチルトリメトキシシランである。

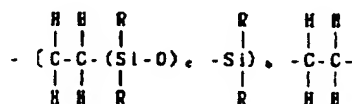
この発明のエラストマー組成物は、成分(i)として末端をアルコキシ基でブロックされたポリオルガノシロキサン、例えば次式、すなわち、



の重合体の如きもの、を使って製造することでも

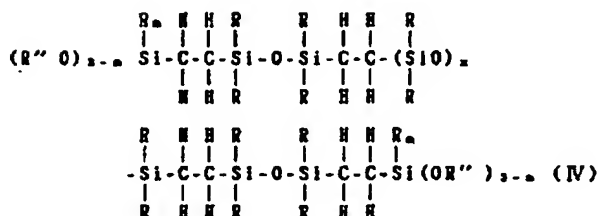
きる。上式中、各 R には脂肪族不飽和結合がなく、且つ各 R は少なくとも、炭素原子数1~18個の一価炭化水素基、一価ハロ炭化水素基及び一価シアノアルキル基からなる群より選択されたものであり、各 R'' は少なくとも、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基からなる群より選択されたものであり、 Z は二価の炭化水素基又は、二価の炭化水素基とシロキサン基との組み合わせであり、 m は0又は1であり、そして x の値は該重合体の25℃での粘度が0.5~3000Pa・sであるような値である。 R は、シリコンシーラント材において有用であることが知られている、炭素原子数1~18個の一価炭化水素基、一価ハロ炭化水素基又は一価シアノアルキル基のうちのいずれでもよい。好ましい基はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基及びトリフルオロプロピル基である。 Z は、二価の炭化水素基又は、二価の炭化水素基とシロキサン基との組み合わせである。二価の炭化水素基は、二価のアルキレン又はアリーレン基の形をした炭素原子数2~15個の基、例えば

エチレン基、プロピレン基、ヘキシレン基、フェニレン基及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基のようなものでよい。好ましい Z は、次式、すなわち、



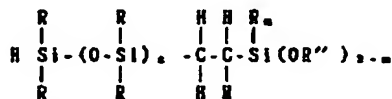
(式中、R は上で定義されたとおりであり、b は 0 又は 1、そして c は 1～6 である) により表すことができる。重合体 (I) の好ましい粘度は、25℃において 1～1000Pa・s である。粘度がより低くなると、架橋の量が多くなるため硬化シーラントは非常に硬質でモジュラスの大きいものになり、その一方、粘度がより高くなると押出し量が非常に少ないシーラントが得られる。

好ましい重合体は、次式により表される。

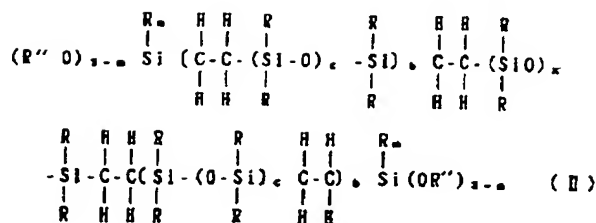


これらの式中、R 及び R'' は上で定義されているとおりである。R 及び R'' としてはメチル基が好ましい。R 及び R'' は、これらの基のうちの少なくとも 50 モル % がメチル基である場合、同じもの又は上記のものの組み合わせでよい。

式 (II) の重合体は、末端をビニル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンを次式、すなわち、

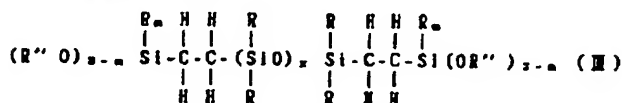


(式中、R 及び R'' は上で定義されているとおりであり、m は 0 又は 1、c は 1～6 である) の末端キャップ組成物と反応させることにより製造す



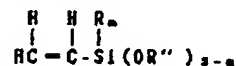
上式中、R 及び R'' は上で定義されているとおりであり、m は 0 又は 1、b は 0 又は 1、c は 1～6 であり、そして x は粘度が 25℃において 0.5～3000Pa・s になるような値である。

b が 0 である場合に得られる好ましい重合体は、次式の重合体であり、

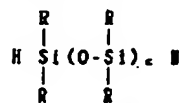


あるいは、b が 1 且つ c が 1 である場合に得られる好ましい重合体は、次式の重合体であり、

ことができる。この末端キャップ組成物は、(A) 次式、すなわち、



(式中の R、R'' 及び m は上で定義されているとおりである) の組成物 (a) 1 モルを、2 モルより多くの、次式、すなわち、



(式中の R は上で定義されているとおりであり、c は 1～6 である) の組成物 (b) と、白金触媒の存在下で混ぜ合わせて反応させ、次いで、(B) 生成物から過剰の組成物 (b) を任意的にストリップングして、上に示された式の末端キャップ組成物を得ることを含んでなる方法により製造することができる。c が 1 に等しい場合には、得られる生成物は式 (IV) の重合体を製造するために用いられる上に示した末端キャップ組成物である。好ましい末端キャップ組成物は、c が 1 に等しく

且つmが0に等しい場合に得られる組成物である。上記の末端キャップ組成物、その製造方法、及びそれをアルコキシ官能性シラン架橋剤とチタン触媒とを有するシリコーンシーラントの製造に用いることは、本願出願人に譲渡された1988年1月28日出願の米国特許出願第148196号明細書に教示されている。

式(Ⅲ)の重合体は、末端を水素でブロックされたポリジオルガノシロキサンと次式のシラン、すなわち、

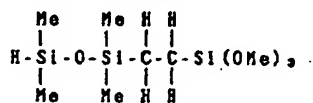


とを、塩化白金酸のような白金触媒の存在下に30～150℃の温度で反応させて製造することができる。これらの重合体を製造する方法は、1965年3月30日発行のウェイエンバーグの米国特許第3175993号明細書に教示されている。

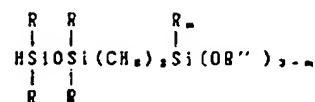
式(Ⅳ)の重合体は、末端をビニル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンを次式、すなわち、

比率を1対4に変えるならば、副生物は約5%に低下する。過剰のシランはその後生成物からストリップングされる。生成物は、所望ならば蒸留により精製することができる。

ポリジオルガノシロキサンの末端をブロックするビニル基の必ずしも全てがアルコキシシランと反応しない場合には、重合体(Ⅱ)、(Ⅲ)及び(Ⅳ)として上に示された重合体と同様の一連の重合体を製造することができる。その結果として、平均して末端のうちの一部がビニル基でブロックされておりそして末端のうちの一部がアルコキシシルエチレン基でブロックされた重合体を得られる。平均して末端ブロック基のうちの3～40%がビニル基であって残りがアルコキシシルエチレン基である有用なものが製造されている。一例として、末端キャップ組成物が次式、すなわち、



のもの(式中のMeはメチル基である)であり、



の末端キャップ組成物(式中のRは上で定義されているとおりである)と、これらのものに反応を起こさせる白金触媒を使って反応させることにより製造することができる。この末端キャップ組成物は、白金触媒の存在下に $\text{VIR}_m\text{Si}(\text{OR}'')_{3-m}$ (式中のV1はビニル基である)を $(\text{R}_m\text{HSi})_2\text{O}$ と反応させて調製され、この場合このジシランのうちの一方の末端のみを反応させる。これは、1モルの $\text{VIR}_m\text{Si}(\text{OR}'')_{3-m}$ を2モルより多くのジシランと一緒にすることにより果すことができる。この混合物を白金触媒と一緒にすると、室温で数分後にわずかに発熱する反応が起こる。色は透明から淡黄色に変る。 $\text{VIR}_m\text{Si}(\text{OR}'')_{3-m}$ がシランの両端と反応して生じた生成物からなる副生物が生じる。この副生物は反応生成物中に残すことができる。1対2の比率では、約15%の副生物が生成する。

また末端をビニル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンが25℃での粘度約55Pa・sのポリジメチルシロキサンである場合、使用した末端キャップ組成物の量対末端ブロックの度合は次の関係から推定することができる。

| 末端ブロック組成物の量(重量部) | アルコキシシルエチレン末端ブロックの度合(%) |
|------------------|-------------------------|
| 0.9 | 100 |
| 0.8 | 89 |
| 0.7 | 78 |
| 0.6 | 67 |
| 0.5 | 55 |

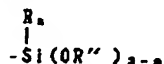
ビニル基として存在している末端ブロックの部分をも有するこれらの重合体が湿分で硬化するシーラントに配合される場合には、硬化したシーラントのモジュラスは末端ブロック基の全てがアルコキシシルエチレン基である場合よりも小さい。末端キャップの度合を調整することによって、結果として得られるエラストマーのモジュラスを所望の水準に調節することができる。

上記の重合体はまた、一緒に反応する水素原子及びビニル基の位置を逆にした同様のシロキサン及びシランを使って製造することもできる。

現在知られており且つ商業的に入手可能であるワンパッケージ型室温硬化シリコーンエラストマー組成物の多くは、キレート化チタン化合物で触媒される。そのような硬化性シリコーンエラストマー組成物及びそれらの製造方法は、1967年8月1日発行のウェイエンバーグの米国特許第3334067号明細書、1970年3月10日発行のマサーリ(Matherly)の米国特許第3499859号明細書、1972年9月5日発行のスミス及びハミルトン・ジュニアの米国特許第3689454号明細書、1973年1月2日発行のスミス及びピアーズの米国特許第3708467号明細書、並びに1975年12月16日発行のデュマウリン(Dumoulin)の米国特許第3926896号明細書に開示されており、これらの全てがシリコーンエラストマー組成物と、キレート化チタン触媒を使用するそれらの製造方法とを示している。

この発明で使用される添加剤は、式RSHの有

これらの成分を混合すると、湿分を遮断した条件下で安定であり且つ長期間貯蔵することができるものが結果として得られる相互作用が起こる。しかしながら、それは大気湿分を含めた湿分への暴露によりおよそ数分から数時間で自然に硬化してゴム状物質を与える。これらの成分を湿分の存在しないところで混ぜ合わせて作られる製品の性質は、正確には分っていない。とは言うものの、シランのアルコキシ基はポリジオルガノシロキサンのヒドロキシル基と反応して次式、すなわち、



の末端原子団を有するシロキサンを生成し、アルコールが離脱する、と信じられる。このシランは湿分と接触すると加水分解する傾向があるので、混合を行いそしてその後に混合物を貯蔵する間は湿分を締め出すように注意を払うべきである。ポリジオルガノシロキサンのケイ素と結合したヒドロキシル基1モルにつき少なくとも1.0モルのシランの存在することが好ましい。使用するシラン

機メルカブタン(この式中、Rは炭素原子数3～12個の炭化水素基である)及び式 $HSR'SiX_3$ のメルカプト基含有シラン(この式中、R'は炭素原子数1～8個の二価の炭化水素基であり、Xは1～6個の炭素原子を有するアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基及びフェノキシ基のようなものである)からなる群より選択される。好ましい有機メルカブタンは、Rをドデシル基として有する。ドデシルメルカブタンは市販されている製品である。好ましいメルカプト基含有シランはメルカプトプロピルトリメトキシシランである。これは市販の製品である。

湿分を遮断した条件下で安定であるが湿分への暴露により硬化するシリコーンエラストマーの製造方法には、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンと、平均して2.01個から4個までのアルコキシ基を有するシラン又はシラン混合物と、キレート化チタン触媒と、そしてこの発明の添加剤とを、湿分を実質的に遮断する条件下で混ぜ合わせる事が包含される。こ

の量の上限は重要ではない。充填剤又は安定添加剤のような他の成分によって系に持ち込まれることがあり、又は貯蔵中に系に拡散してくることがある、付随的な水の存在のため系がゲル化するのを防ぐためには、1.0モルより多くのシランを使用の方が好ましい。

湿分への暴露による硬化の期間を合理的なものにするためには、十分なこの発明のチタン含有組成物はポリジオルガノシロキサン100重量部を基準として少なくとも0.1重量部のキレート化チタン化合物を与えるべきである。10重量部ほど又はもっと多くのキレート化チタン化合物を用いることができるけれども、大量の化合物は有効な効果を奏するわけではなく、より遅い硬化及び着色の増加の原因となることがある。好ましい量は、0.5重量部から2.5重量部までの範囲である。

この発明のエラストマー組成物中に存在している添加剤は、シリコーンエラストマー組成物に色が現れるのを防止する。シリコーンエラストマー組成物に必要とされる添加剤の量は、少なくとも

次のもの、すなわち選定された添加剤、選定されたキレート化チタン化合物の量及び性質、そして許容しうる色変化の程度、に依存する。添加剤をより多く使用するにつれて、貯蔵による色の変化はより少なくなる。

シリコンエラストマー組成物を製造する方法は、湿分への実質的暴露の余地を与えずに混合することを除いて重要ではない。好ましくは、ポリジオルガノシロキサン及び充填剤を他の成分、例えばクレープ防止硬化剤やそのほかの充填剤等と一緒に混ぜ合わせる。次に、乾燥させたこの基剤混合物をシラン及び、添加剤を存在させたチタン含有組成物 (ii) と一緒にする。そのほかの液状添加剤はいずれも、シラン及び触媒の混合物と混ぜ合わせ、次いでその混合物全体を基剤混合物と一緒にすることにより都合よく加えることができる。シラン、キレート化チタン化合物 (ii) 及び添加剤は、そのほかの任意の所望の順番で、別々にあるいは混合物でもって、基剤混合物に加えることができる。

有組成物を使用することによって、貯蔵による色の発生又は色の変化が防止又は阻止される。シリコンエラストマー組成物は、接着剤や電気絶縁物としてコーキング用途や被覆用途において有用である。

以下に掲げる例は、例示の目的のためにのみ提示されるものであって、本発明を限定するものと解すべきではない。本発明は、特許請求の範囲に正確に示されている。

例 1

約20%の末端ブロックビニル基及び約80%の末端ブロック- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、原子団を有し且つ25℃における粘度が約60Pa・sであるポリジメチルシロキサン75g、メチルトリメトキシシラン5.2g、表面積約150ml/gのフュームドシリカ6.8g及び2,5-ジイソプロポキシビスエチルアセトアセテートチタン1.5gを湿分の存在しないところで7分間混合して、湿分への暴露により硬化することのできるエラストマー組成物1を調製した。

シリコンエラストマー組成物は、そのほかの成分、例えば、シリコンゴムで標準的に用いられる充填剤や、充填剤を処理するためのクレープ防止硬化剤や、ジェロメーター硬度を低下させるための可塑剤といったようなもの、そして特定の性質を改良するための他の成分、例えば、圧縮永久歪改質添加剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤及び難燃性添加剤のようなものを含むことができる。添加される成分のいずれかと一緒に検知できるほどの量の湿分が持ち込まれないように注意すべきである。エラストマー組成物は、金属の起電列の鉛からマンガンまでの範囲の金属のカルボン酸塩、アルコキシド及び／又はキレートを少量含ませることにより改質して硬化時間を減少させることもできる。

この発明の改良シリコンエラストマー組成物は、組成物が透明もしくは半透明であり又は薄い色のものである場合に特に有用である。そのようなシリコンエラストマー組成物においてキレート化チタン触媒自体の代りにこの発明のチタン含

0.38gのメルカプトプロピルトリメトキシシランをも加えたことを除き、同じやり方でもってエラストマー組成物2を調製した。

次に、それぞれの組成物を、室温での長期間の貯蔵をシミュレーションするため50℃で7日間貯蔵し、色の変化について観察した。組成物1はこはく色であった一方、組成物2は変わら色であって、メルカプトシランが貯蔵による着色を防止するのを助けることが示された。

例 2

キレート化チタン触媒を第1表に示した量でメルカプトプロピルトリメトキシシランと混ぜ合わせて、一連の組成物を調製した。TBTはテトラブチルチタネートであり、EAAはエチルアセトアセテートであり、TDIは2,5-ジイソプロポキシビスエチルアセトアセテートチタンであり、NPTHはメルカプトプロピルトリメトキシシランである。テトラブチルチタネートとエチルアセトアセテートとの組み合わせは、その場でキレート化チタン触媒を作る。

各組成物を50℃で8日間老化させ、そして色について判定した。その結果は第1表に示される。

| 第 1 表 | | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|------|-------|----|
| 組成物 | TBT | EAA | TDI | MPIM | 色 | 等級 |
| 21 | 8 | 3 | — | 2.5 | 変わら色 | 1 |
| 22 | 8 | 6 | — | 2.5 | 変わら色 | 2 |
| 23 | 8 | 6 | — | 0.5 | 変わら色 | 3 |
| 24 | 8 | 3 | — | — | 変わら色 | 4 |
| 25 | 8 | 6 | — | — | こはく色 | 6 |
| 26 | — | — | 10 | 2.5 | こはく色 | 5 |
| 27 | — | — | 10 | — | オレンジ色 | 7 |

等級は、1が最も着色が少ない。

例3

種々のオルガノトリメトキシシラン添加剤を使用して、例1のやり方でもって一連の組成物を調製した。

各組成物は、例1のポリジメチルシロキサン100g、メチルトリメトキシシラン7g、2,5-ジイソプロポキシビスエチルアセトアセテートタン2g、青色顔料を10%そしてメチルトリメト

キシシランを90%含有している顔料スラリー0.27g、例1のシリカ9g及び第2表に示した添加剤を、その順序で、例1におけるように混ぜ合わせて調製した。

各組成物を、ASTMD903に基づく手順により銅又はアクリル板に対する引き剥し付着力について評価した。厚さ約1.6mmのシーラントの層を銅又はアクリル板の清浄表面に適用した。次に、アルミニウムの金網をシーラントの上に載せ、そしてシーラントのもう一つの層を適用した。この強化されたシーラントの層を室温で14日間硬化させ、次いで、強化層を基材から180度の角度で引き剥すのに要する力を測定して試験を行った。引き剥し試験後に接着剤が残っている表面の割合が百分率(%)として示される。結果は第2表に示される。未硬化のシーラントを70℃で4週間貯蔵し、そして色の変化について観察した。その結果も第2表に示される。

第 2 表

| 組成物 | 添加剤 | 量 (g) | 付 着 力 | | | | 色 |
|-----|-----|----------|-------|-----|-------|-----|-----|
| | | | 銅板 | | アクリル板 | | |
| | | | (#) | (%) | (#) | (%) | |
| 31* | A | 0.3 | 2 | 0 | 8.5 | 100 | 黄緑色 |
| 32* | B | 0.6 | 8 | 100 | — | — | 青緑色 |
| 33 | C | 1.2 | 14 | 100 | 13.3 | 70 | 青 色 |

添加剤A = 3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン

添加剤B = グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

添加剤C = 1/1モル比のメルカプトプロピルトリメトキシシラン及びテトラブチルチタンを混合し、そして4時間熟成してから組成物に加えた

* 比較例

例4

第3表に示される添加剤を使って例3と同じように一連の組成物を調製したが、これらの組成物は1.5部の表面積約90ml/gのフェームドシリカをも有する。

第 3 表

| 組成物 | 添加剤 | 量 (g) | 付 着 力 | | | | 色 |
|-----|-----|----------|-------|-----|-------|-----|-----|
| | | | 銅板 | | アクリル板 | | |
| | | | (#) | (%) | (#) | (%) | |
| 41* | A | 0.3 | 2 | 0 | 13.0 | 100 | 暗褐色 |
| 42* | A | 0.3 | | | | | |
| | F | 0.7 | 2 | 0 | 14.0 | 100 | 暗褐色 |
| 43* | D | 0.25 | 1 | 0 | 2-12 | 0 | 暗褐色 |
| 44 | C | 1.2 | 16 | 100 | 16 | 100 | — |
| 45 | E | 0.5 | 13 | 100 | 0 | 0 | 青緑色 |

添加剤A = 3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン

添加剤C = 1/1モル比のメルカプトプロピルトリメトキシシラン及びテトラブチルチタンを混合し、そして4時間熟成してから組成物に加えた

添加剤D = アミノプロピルトリエトキシシラン

添加剤E = メルカプトプロピルトリメトキシシラン

添加剤F = テトラブチルチタン

* 比較例

例 5

2.5 g のドデシルメルカプタンを10 g の 2, 5-ジイソプロポキシビスエチルアセトアセテートチタンと混ぜ合わせて組成物を調製した。熟成させると、それは徐々に淡黄色になり、添加剤を含有しない 2, 5-ジイソプロピルビスエチルアセトアセテートチタンはオレンジ色になった。

例 6

第 4 表に示した量の添加剤を加えて、99 部の例 1 の組成物 1 と 1 部の酸化チタンとからなる基礎組成物でもって一連の添加剤の評価を行った。組成物を 70℃ で 2 週間促進老化させた。結果は第 4 表に示される。これらの結果は 4 週間の老化後において同じであった。

第 4 表

2 週間の老化

| 組成物 | 添加剤 | 量 (g) | 着 色 |
|-----|-----|----------|-----|
| 61* | A | 0.3 | 4 |
| 62* | A | 0.3 | |
| | F | 0.6 | 4 |
| 63* | F | 0.6 | 4 |
| 64 | E | 0.5 | 1 |
| 65 | E | 0.5 | |
| | F | 0.5 | 2 |
| 66 | C | 1.0 | 2 |
| 67* | — | — | 4 |

添加剤 A = 3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン

添加剤 C = 1/1 モル比のメルカプトプロピルトリメトキシシラン及びテトラブチルチタンを混合し、そして 4 時間熟成してから組成物に加えた

添加剤 E = メルカプトプロピルトリメトキシシラン

添加剤 F = テトラブチルチタン

* 比較例

着色は、1 が最も少ない着色である。

特許出願人

ダウ コーニング コーポレーション

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 石 田 敬

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

第1頁の続き

⑥Int.Cl.³

C 08 K 5/54

識別記号

LRU

庁内整理番号

6770-4J

⑦発明者

ローレン デイル ロ
ーアー

アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, シルバン レ
ーン 612

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成10年(1998)7月28日

【公開番号】特開平2-189364
 【公開日】平成2年(1990)7月25日
 【年通号数】公開特許公報2-1894
 【出願番号】特願平1-304937
 【国際特許分類第6版】

C08L 83/06
 C08K 5/05 LRV
 5/37 LRT
 5/54 LRU

【F1】

C08L 83/06
 C08K 5/05 LRV
 5/37 LRT
 5/54 LRU

手続補正書

平成8年11月17日

特許庁長官 豊井 寿 光 殿

1. 事件の表示
 平成1年特許願第304937号

2. 補正をする者
 事件との関係 特許出願人

名称 デウ コーニング コーポレーション

3. 代理人

(住所) 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37ビル

青和特許法律事務所 電話 03-5470-1900

氏名 弁護士(〒51)石 所 徹



4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

- (1) 明細書第8頁の下から2行目の「R」を「R1」と補正します。
 (2) 同第20頁第1～7行に記載の第2表を下記のとおり補正します。

第2表

| 組成物 | 添加剤 | 量 | | 付着力 | | 色 |
|-----|-----|-----|----------|-----|------------|---------|
| | | (g) | (g) | (g) | (g) | |
| 31* | A | 0.3 | 2 [0.9] | 0 | 8.5 [3.9] | 100 黄緑色 |
| 32* | B | 0.6 | 8 [3.8] | 100 | — | — 黄緑色 |
| 33 | C | 1.2 | 14 [6.4] | 100 | 13.3 [6.0] | 70 黄 色 |

(3) 同第30頁第1～10行に記載の第3表を下記のとおり補正します。

特許

第3表

| 組成物 | 添加剤 | 量 | | 付着力 | | 色 |
|-----|-----|------|----------|-----|----------------|---------|
| | | (g) | (g) | (g) | (g) | |
| 41* | A | 0.3 | 2 [0.9] | 0 | 13.0 [5.0] | 100 暗褐色 |
| 42* | A | 0.3 | — | — | — | — |
| 43* | F | 0.7 | 2 [0.9] | 0 | 14.0 [6.4] | 100 暗褐色 |
| 44 | D | 0.25 | 1 [0.45] | 0 | 2~12 [0.9~5.4] | 0 暗褐色 |
| 44 | C | 1.2 | 10 [7.3] | 100 | 16 [7.3] | 100 — |
| 45 | E | 0.5 | 13 [5.9] | 100 | 0 | 0 黄緑色 |